

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-147306
(43)Date of publication of application : 21.05.2003

(51)Int.Cl.

C09J 9/02
C09J133/12
C09J201/00
H01B 1/22
H05K 3/32

(21)Application number : 2001-344868
(22)Date of filing : 09.11.2001

(71)Applicant : FUJITSU LTD
(72)Inventor : DATE HITOAKI

(54) CONDUCTIVE ADHESIVE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a conductive adhesive which is repairable, has good bonding strength and can achieve low resistance connection.

SOLUTION: The conductive adhesive comprises a thermoset resin, a curing agent, a thermoplastic resin, a coupling agent, and an indium filler. The adhesive preferably, further comprises a particulate or a scaly silver filler. It is preferable that the coupling agent is a silicone series coupling agent, a curing accelerator is a modified imidazole compound in which a hydrogen atom of an imino group is substituted with an atomic group having an epoxy group, and the thermoplastic resin is a polymethyl methacrylate.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 01.11.2004
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-147306

(P2003-147306A)

(43)公開日 平成15年5月21日 (2003.5.21)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 0 9 J 9/02		C 0 9 J 9/02	4 J 0 4 0
133/12		133/12	5 E 3 1 9
201/00		201/00	5 G 3 0 1
H 0 1 B 1/22		H 0 1 B 1/22	D
H 0 5 K 3/32		H 0 5 K 3/32	B

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願2001-344868(P2001-344868)

(22)出願日 平成13年11月9日 (2001.11.9)

(71)出願人 000003223
富士通株式会社
神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番
1号
(72)発明者 伊達 仁昭
神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番
1号 富士通株式会社内
(74)代理人 100086380
弁理士 吉田 稔 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】導電性接着剤

(57)【要約】

【課題】 リペア可能であって、良好な接合強度とともに低抵抗な接続を達成できる導電性接着剤を提供すること。

【解決手段】 導電性接着剤において、熱硬化性樹脂と、硬化剤と、熱可塑性樹脂と、カップリング剤と、インジウムフィラーとを含むこととした。好ましくは、更に、粒状または鱗片状の銀フィラーを含む。カップリング剤は、シリコーン系カップリング剤であり、硬化促進剤は、イミノ基のHをエポキシ基を有する原子団で置換した変性イミダゾール化合物であり、熱可塑性樹脂は、ポリメチルメタクリレートであるのが好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱硬化性樹脂と、硬化剤と、硬化促進剤と、熱可塑性樹脂と、カップリング剤と、インジウムフィラーとを含むことを特徴とする、導電性接着剤。

【請求項2】 更に、粒状または鱗片状の銀フィラーを含む、請求項1に記載の導電性接着剤。

【請求項3】 前記カップリング剤は、シリコーン系カップリング剤である、請求項1または2に記載の導電性接着剤。

【請求項4】 前記硬化促進剤は、イミノ基のHをエポキシ基を有する原子団で置換した変性イミダゾール化合物である、請求項1から3のいずれか1つに記載の導電性接着剤。

【請求項5】 前記熱可塑性樹脂は、ポリメチルメタクリレートである、請求項1から4のいずれか1つに記載の導電性接着剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、例えば表面実装部品の接合に使用するための、導電性接着剤に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来より、表面実装部品を基板に接合するに際しては、一般に、実装部品の電極と基板の電極とをハンダ材料により接続する方式が採用されている。しかし、近年、低温接合性および対環境性の観点より、ハンダ材料に代えて導電性接着剤を用いた接続方式が望まれる場合も多くなってきた。導電性接着剤としては、導電粒子である銀フィラーを樹脂分に分散させたものが広く使用されている。導電性接着剤による表面実装部品の接合においては、まず、部品と基板との間に介在させた導電性接着剤を押圧することによって、電気的接続を目的とする実装部品電極と基板電極との間において、銀フィラーが相互に連接する状態とする。この状態で樹脂分を硬化させることによって、当該電極間が電気的に接続されるとともに、基板に対して実装部品が機械的に接合される。

【0003】ハンダの融点は比較的高く、例えば、広く使用してきた63%Sn-Pbハンダの融点は183°Cである。そのため、例えば63%Sn-Pbハンダを用いたハンダ接合においては、接合部を少なくとも183°C以上、一般に200°C以上に加熱する必要があり、特に耐熱性の低い部品の使用が制限される場合が多くあった。これに対して、接着剤によると、150°C程度の比較的低温でも硬化反応が進行して接着が達成されるため、ハンダ材料より低温で接合することができる。また、従来のハンダ材料の多くは、上掲の63%Sn-PbハンダのようにPbを含んでおり、環境保護の観点からは好ましくなかった。これに対し接着剤は、Pbを含まずに、環境面において適した成分で構成することができる。このような接着剤については、例えば特開平9-

241351号公報および特開平10-251606号公報に開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 上述のように、導電性接着剤においては、導電粒子が接触することによって電極間の導通が達成される。そのため、従来、所望される導電性を達成するために、導電粒子である銀フィラーは比較的多量に添加されていた。しかしながら、導電性を向上すべく即ち低抵抗を達成すべく銀フィラーの添加量を増加させるほど、有機成分である樹脂分中の無機成分ないし銀フィラーの含有率が高くなり、導電性接着剤の接合強度が低下する傾向にある。そのため、従来の導電性接着剤によると、表面実装部品-基板間の接続において、良好な機械的接合強度とともに低抵抗な電気的接続を達成するのが困難であった。

【0005】また、導電性接着剤においては、接合信頼性の観点から好ましいという理由で、樹脂分の主剤として熱硬化性樹脂が使用される。しかし、熱硬化性樹脂のみでは、一旦硬化すると、加熱によっても溶融せず、溶剤に対しても溶解しない。そのため、従来の導電性接着剤によると、表面実装部品-基板間の接合において、リペアが困難であるという問題を有していた。リペアとは、部品と基板との接合に不良が生じている場合などに、部品を基板から取り外し、不具合を解消しつつ、基板における当該取り外し箇所に対して部品を再び接合することをいう。

【0006】本発明は、このような事情のもとで考え出されたものであって、上述の従来の問題点を解消ないし軽減することを課題とし、リペア可能であって、良好な接合強度とともに低抵抗な接続を達成できる導電性接着剤を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明により提供される導電性接着剤は、熱硬化性樹脂と、硬化剤と、熱可塑性樹脂と、カップリング剤と、インジウムフィラーとを含むことを特徴とする。

【0008】このような構成によると、リペア可能であって、良好な接合強度とともに低抵抗な接続を達成できる導電性接着剤を提供することができる。本発明に係る導電性接着剤は、熱硬化性樹脂に加えて熱可塑性樹脂を含む。熱可塑性樹脂は、一旦固化した後であっても、加熱によって溶融可能であるうえに、適当な溶剤に対しても溶解可能である。そのため、熱硬化性樹脂と熱可塑性樹脂とを含む接着剤を硬化させた後、加熱や適当な溶剤を当該接着剤に作用させると、熱可塑性樹脂成分は溶融または溶解されて除去される。これとともに、一部の熱硬化性樹脂成分は、基板などから剥離される。一方、他の一部の熱硬化性樹脂成分は、基板表面などに残差として付着した状態をとる。この残差は、適当な溶剤により物理的に拭き取り可能である。したがって、熱硬化性樹

脂と熱可塑性樹脂とを含む本発明の導電性接着剤を使用して表面実装用電子部品を基板に接合した場合、当該部品についてリペア可能なのである。

【0009】また、本発明に係る導電性接着剤は、インジウムフィラーを含んでいる。インジウム(Indium)は、比較的低い抵抗率を示すとともに、モース硬度1.2の軟質金属である。インジウムフィラーは、粉状のインジウムであり、押圧力を受けると、変形して、隣接インジウムフィラーとの良好な接触状態が形成され易い。そのため、導電粒子としてインジウムフィラーを用いる場合には、比較的少量の導電粒子で充分な電気的接続を達成することができる。すなわち、導電粒子としてインジウムフィラーを用いる場合には、接合強度低下を招来してしまう程の多量の導電粒子を添加することなく、低抵抗な接続を達成することができる。このように、本発明に係る導電性接着剤によると、リペア可能であって、良好な接合強度とともに低抵抗な接続を達成可能である。

【0010】好ましくは、インジウムフィラーの粒径は500μm以下である。また、当該インジウムフィラーの含有率は5~80wt%であるのが好ましい。

【0011】本発明の導電性接着剤は、導電粒子として、更に、銀フィラーを含んでいてもよい。その場合、銀フィラーは、好ましくは、粒状または鱗片状である。また、銀フィラーの含有率は、好ましくは10~90wt%であり、より好ましくは30~90wt%である。銀フィラーの形状について、粒状とは、いわゆる、球形、擬似球形、および不定形を含む。このような粒状または鱗片状の銀フィラーをインジウムフィラーとともに添加することによっても、接合強度低下を招来してしまう程の多量の導電粒子の添加を回避しつつ、低抵抗な接続を達成することが可能である。

【0012】本発明で用いられる主剤としては、種々の熱硬化性樹脂、例えばエポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、ポリウレタン樹脂、ユリア樹脂、フェノール樹脂などが挙げられる。なかでも、エポキシ樹脂が最も好ましく用いられる。

【0013】エポキシ樹脂としては、脂環型、二官能タイプのグリシジルエーテル型、多官能タイプのグリシジルエーテル型、グリシジルエステル型、およびグリシジルアミン型のいずれをも用いることができる。

【0014】脂環型エポキシ樹脂としては、例えばアリサイクリックジエポキシアセタール型、アリサイクリックジエポキシアジペート型、アリサイクリックジエポキシカルボキシレート型、ビニルシクロヘキセンジオキシド型、ビニルトリシクロデセン型などが挙げられる。

【0015】二官能タイプのグリシジルエーテル型エポキシ樹脂としては、例えばビスフェノールA型、臭素化ビスフェノールA型、水添ビスフェノールA型、ビスフェノールF型、ビスフェノールS型、ビスフェノールA

F型、ビフェニル型、ナフタレン型、フルオレン型などが挙げられる。

【0016】多官能タイプのグリシジルエーテル型エポキシ樹脂としては、例えばフェノールノボラック型、オルソクレゾーンノボラック型、DPPノボラック型、トリス・ヒドロキシフェニルメタン型、テトラフェニロールエタン型などが挙げられる。

【0017】グリシジルエステル型エポキシ樹脂としては、例えばフタル酸誘導体や合成脂肪酸などのカルボン酸と、エピクロロヒドリン(ECH)との結合により製造されたものが挙げられる。

【0018】グリシジルアミン型エポキシ樹脂としては、例えばテトラグリシジルジアミノジフェニルメタン(TGDDM)、トリグリシジルジイソシアネート(TGIC)、ヒダントイン型、1,3-ビス(N,N-ジグリシジルアミノメチル)シクロヘキサン(TETRAD-D)、アミノフェノール型、アニリン型、トルイジン型などが挙げられる。

【0019】例示したエポキシ樹脂は、単独で使用しても複数種を併用してもよいが、ビスフェノールF型のものが特に好ましく用いられる。

【0020】本発明で用いられる硬化剤としては、酸無水物硬化剤、アミン系硬化剤、イミダゾール系硬化剤などが挙げられる。硬化剤の添加量は、使用すべき硬化剤の種類や達成すべき硬化速度、あるいは接着剤のポットライフなどの種々の要因を考慮して適宜設定すべきあるが、熱硬化性樹脂100重量部に対して、好ましくは50~200重量部の範囲とされる。

【0021】酸無水物硬化剤としては、無水フタル酸、無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、無水ハイミック酸、テトラブロモ無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物などが挙げられる。

【0022】アミン系硬化剤としては、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、メンセンジアミン、イソホロンジアミン、メタキシレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルスルファンなどが挙げられる。

【0023】イミダゾール系硬化剤としては、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、2-ウンデシリイミダゾール、2,4-ジアミノ-6-[2-メチルイミダゾール-(1)]-エチル-S-トリアジン、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシリイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾールなどが挙げられる。

【0024】好ましくは、イミダゾール系硬化剤は、熱

可塑性樹脂により被覆されたもの即ちマイクロカプセルタイプのものを用いる。硬化剤の表面が熱可塑性樹脂により被覆されると、熱可塑性樹脂が溶融しない限りは主剤と硬化剤とは反応しない。このため、接着剤を一液型として構成しても、常温でのポットライフが著しく向上する。更に、一液型として構成すれば、使用時に主剤と硬化剤とを混合する必要はなく、しかも冷凍保存も不要となって解凍作業が不要となるから、作業性に優れるといった利点を享受することもできる。イミダゾール系硬化剤を被覆するための熱可塑性樹脂は、主剤や硬化剤の種類（反応が活性化する温度）との関係などを考慮して適宜選択される。本発明では、融点が50～200°Cの範囲にある熱可塑性樹脂が好ましく使用され、このような熱可塑性樹脂としては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリカーボネート、アクリル樹脂、アクリロニトリルスチレン樹脂、アクリロニトリルブタジエンスチレン樹脂、ポリオキシメチレンなどが挙げられる。

【0025】本発明で用いられる硬化促進剤としては、例えば有機ホスフィン類、イミダゾール類、ジアザビシクロウンデセン、ジアザビシクロウンデセントルエンスルホン酸塩、ジアザビシクロウンデセンオクチル酸塩などが挙げられる。これらは、硬化促進剤として、単独で用いてもよいし複数種を併用してもよい。硬化促進剤の添加量は、使用される硬化剤の種類や添加量、達成すべき硬化速度などを考慮して適宜設定すべきあり、熱硬化性樹脂100重量部に対して、好ましくは1～50重量部の範囲とされる。

【0026】有機ホスフィン類としては、例えばトリフェニルホスフィン、トリメタトリルホスフィン、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、トリフェニルホスフィントリフェニルボランなどが挙げられる。

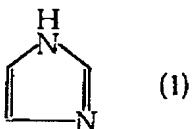
【0027】イミダゾール類としては、硬化剤として上掲したものを用いることができる。イミダゾール類を用いる場合には、好ましくは、変成イミダゾール化合物を用いる。変成イミダゾール化合物とは、例えば2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニイミダゾール、2-フェニ-4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-メチル-2-エチルイミダゾールなどのイミダゾール化合物において、イミノ基(-NH-)のHを、エポキシ環を有するアルキル基などの原子団により置換したものをいうものとする。

【0028】ところで、変成していないイミダゾール化合物のイミダゾール環は、下記化学式(1)に示すように五員環内に2つの窒素原子を有し、これらの窒素原子の部分の反応性が高くなっている。そして、一方の窒素

原子(1位)がイミノ基(-NH-)を構成し、他方の窒素原子(3位)は炭素原子と単結合および二重結合している。この構成では、1位の窒素は、イミノ基を構成する水素が外れて活性化し、3位の窒素は、二重結合の一方の結合が切れて活性化する。この場合、1位の窒素は3位の窒素に比べて活性化状態となり易いが(二重結合を切断するよりも水素原子が外れるほうが容易である)、活性化後の反応性は1位の窒素のほうが3位の窒素よりも低い。このため、1位の窒素が活性化しても、本来意図している主剤および硬化剤による硬化反応を充分に促進することができない。

【0029】

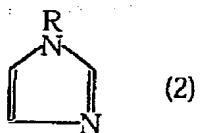
【化1】



【0030】そこで、本発明では、硬化促進剤として、好ましくは、3位の窒素が先に活性化されるように、下記化学式(2)に示すように、イミノ基(-NH-)のHを、他の原子団R、例えばエポキシ基を有するアルキル基などの原子団で置換したイミダゾール化合物を使用する。これにより、イミダゾール化合物の反応は、主として活性化後の反応性の高い3位の窒素により起るため、主剤および硬化剤の硬化反応を充分に促進することができる。

【0031】

【化2】



【0032】本発明で用いられる熱可塑性樹脂としては、アクリル樹脂、ポリエーテルサルファン(PE-S)、ポリエステル樹脂、ポリ酢酸ビニル、エチレン酢酸ビニル共重合体、エチレンアクリレート共重合体、ポリアミド樹脂、ブタジエンゴム/スチレン共重合体、フェノキシ樹脂などを挙げることができる。また、アクリル樹脂としては、ポリメチルメタアクリレート、メチルメタアクリレート、ステアリルアクリレートなどが挙げられる。これらの熱可塑性樹脂は、単独で使用しても、複数種を併用してもよく、通常は固体として樹脂組成物に添加される。

【0033】熱可塑性樹脂は、樹脂組成物のガラス転移点を適切に低下させるとともに、一定以上の接合強度を確保するために、熱硬化性樹脂100重量部に対して、好ましくは3～150重量部の範囲とされる。

【0034】部品を取り外した後に対象物に残った樹脂

組成物を拭き取る際の溶剤としては、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、メチルエチルケトン、メチルセロソルブ、メチルカルビトール、カルビトール、カルビトールアセテート、酢酸ブチルセロソルブ、酢酸エチルセロソルブ、酢酸メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、エチルセロソルブ、メチルセロソルブなどが挙げられる。これらの溶剤は単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

【0035】本発明で用いられるカップリング剤としては、シリコーン系カップリング剤、シラン系カップリング剤、チタネート系カップリング剤などを挙げることができる。カップリング剤は、単独で使用しても、複数種を併用してもよい。また、カップリング剤の添加量は、熱硬化性樹脂および熱可塑性樹脂120重量部に対して、好ましくは0.1~20重量部の範囲とする。

【0036】シリコーン系カップリング剤とは、モノマーにおいて既に主鎖にシロキサン結合を有するカップリング剤であり、その側鎖の一部が変性処理を受けて、モノマーあたり一般に複数の有機反応基、有機相溶性基、有機抑制基などが導入されている。例えば、アルコキシル基、エポキシ基、カルボキシル基、カルビノール基、アルキル基、アラルキル基などである。所定の有機反応基、有機相溶性基、有機抑制基などを側鎖に対して規則的に導入することができるため、シリコーン系カップリング剤は、例えばシラン系カップリング剤と比較して化学的ないし物理的に多様性があり自由度の高いカップリング剤であるといえる。シリコーン系カップリング剤としては、例えば、ポリジメチルシロキサンをグリシロキシプロピル変性、ポリオキシレン変性、アルコキシ変性、またはこれらを組み合わせた変性などの処理を施したもの挙げができる。具体的には、グリシロキシプロピル・ポリオキシエチレン・アルコキシ変性ポリジメチルシロキサンが挙げられる。シリコーン系カップリング剤は、このような多様な変性基を有することにより、有機材料と無機材料との間の親和性を高めるというカップリング剤に要求される機能が高い。したがって、導電性接着剤にシリコーン系カップリング剳を添加することによって、導電性接着剤の硬化状態において、接着対象物と熱硬化性樹脂および熱可塑性樹脂との接着性、および、インジウムフィラーと熱硬化性樹脂および熱可塑性樹脂との接着性を高めることができる。その結果、接合強度が向上させることができるとなる。

【0037】シラン系カップリング剤としては、例えばビニルトリクロロシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、アーメタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、アーメタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 β -(3,4-エポキシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、アーチリシドキプロピルトリエトキシシラン、アーアミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-アーアミノプロピルトリメトキシシ

ラン、アークロロプロピルトリメトキシシラン、アーメルカブトプロピルトリメトキシシランなどが挙げられる。

【0038】チタネート系カップリング剤としては、例えばイソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリデシルベンゼンスルホニルチタネート、イソプロピルトリス(ジオクチルパイルホスフェート)チタネート、テトライソプロピルビス(ジオクチルホスファイト)チタネート、テトラオクチルビス(ジトリデシルホスファイト)チタネート、テトラ(2,2-ジアリルオキシメチル-1-ブチル)ビス(ジ-トリデシル)ホスファイトチタネート、ビス(ジオクチルパイルホスフェート)オキシアセテートチタネート、ビス(ジオクチルパイルホスフェート)エチレンチタネート、イソプロピルトリオクタノイルチタネート、イソプロピルジメタクリルイソステアロイルチタネート、イソプロピルイソステアロイルジアクリルチタネート、イソプロピルトリ(ジオクチルホスフェート)チタネート、イソプロピルトリクミルフェニルチタネート、イソプロピルトリ(N-アミノエチル-アミノエチル)チタネートなどが挙げられる。

【0039】その他に、消泡剤や粘度調整剤を添加して本発明の導電性接着剤を構成してもよい。消泡剤としては、例えばシリコーンオイルやシリカのほか、イソパラフィンや高級脂肪族アルコールなどが挙げられ、その添加量は、熱硬化性樹脂および熱可塑性樹脂100重量部に対して1重量部以下とするのが好ましい。一方、粘度調整剤としては、例えば液体アクリルなどを挙げることができ、その添加量は、熱硬化性樹脂および熱可塑性樹脂100重量部に対して1重量部以下とするのが好ましい。

【0040】

【発明の実施の形態】以下、本発明の好ましい実施の形態を実施例として記載する。併せて、比較例も記載する。

【0041】

【実施例1】<接着剤の調製>熱硬化性樹脂としてのビスフェノールF型エポキシ樹脂(商品名:830LV-P、大日本インキ製)100重量部と、イミダゾール系硬化剤(商品名:BUR439、旭電化製)20重量部と、硬化促進剤としての、イミノ基(-NH-)のHをエポキシ環を有するアルキル基で置換した变成イミダゾール化合物(商品名:PN23、味の素製)20重量部と、熱可塑性樹脂としてのポリメチルメタクリレート(アルドリッヂ製)20重量部と、シリコーン系カップリング剤(商品名:MAC-2101、日本ユニカー製)1.0重量部と、を均一に攪拌混合したものの、インジウム(高純度化学製)を冷凍粉碎して平均粒径100μmとしたものを、インジウムの含有率が55wt%となるように添加混合し、本実施例の導電性接着剤を調

製した。

【0042】<電気抵抗>上述のようにして調製した導電性接着剤によって、銅基板同士を、基板間に一定のギャップを設けつつ押圧接着し、当該導電性接着剤の電気抵抗を測定した。その結果、本実施例の導電性接着剤は、 $1.0 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ という低い抵抗率を示した。

【0043】<表面実装部品の接合>上述のようにして調製した導電性接着剤を用いて、45個の端子電極（ $100 \mu\text{m}$ ピッチ）を有するQFP（Quad Flat Package）を、このQFPの端子電極に対応して45個の電極パッドを有するガラス基板に接合した。具体的には、まず、スクリーン印刷により導電性接着剤をガラスエポキシ基板の電極部に塗布した。次に、基板電極に対してQFP電極を位置合わせしつつ、 225g （ $5\text{g}/\text{端子}$ ）の荷重でQFPを基板にタッキングした。次に、リフロー炉を通過させることにより、導電性接着剤を硬化させた。このとき、リフロー炉通過時間を3分間とし、そのうち最高温度 150°C の保持時間は10秒間とした。このようにして、本実施例のサンプルを作製した。

【0044】<接合安定性>上述のようにして得たサンプルについて接合安定性を調べた。具体的には、サンプルにおける各電気的接続点の初期導通抵抗を測定した後に、 $-65\sim125^\circ\text{C}$ の範囲で温度サイクル試験を行い、再び導通抵抗を測定した。温度サイクル試験においては、まずサンプルを -65°C で15分間冷却し、次に室温まで温度を上昇させて10分間放置し、更に 125°C まで温度を上昇させて15分間加熱することを1サイクルとし、このサイクルを500回繰り返した。その結果、全ての接続点において、サイクル試験後の抵抗の上昇はサイクル試験前の抵抗に対して10%以下と良好であり、導通不良も見られなかった。このように、本実施例の導電性接着剤を使用して接合したQFPとガラスエポキシ基板とは、温度が変化しても安定して接合されていることが確認された。

【0045】<リペア性>温度サイクル試験に供したものとは別に用意した本実施例のサンプルについて、リペア性を調べた。具体的には、まず、 150°C の温度下で垂直方向の負荷を作用させて、ガラスエポキシ基板からQFPを取り外した。取り外した後、ガラスエポキシ基板の表面を観察したところ、基板の劣化はなく、また電極剥離も見られなかった。次に、 100°C に加熱した状態において、有機溶媒であるNMP（N-メチル-2-ピロリドン）により、基板に付着している接着剤残差を拭き取った。拭き取り作業は、5分以内に容易に行えた。次に、スクリーン印刷により、本実施例の導電性接着剤をガラスエポキシ基板の電極部に塗布した。次に、基板電極に対してQFP電極を位置合わせしつつ、取り外したQFPと同種のQFPを基板にタッキングした。次に、リフロー炉を通過させることにより、導電性接着

剤を硬化させた。このとき、リフロー炉通過時間を3分間とし、そのうち最高温度 150°C の時間は10秒間とした。このようにして、本実施例の再接合サンプルを作製した。このサンプルについて、各電気的接続点の初期導通抵抗を測定した後に、 $-65^\circ\text{C}\sim125^\circ\text{C}$ の範囲で温度サイクル試験を行い、再び導通抵抗を測定した。温度サイクルのプログラムは、上述の温度サイクルプログラムと同一である。その結果、全ての接続点において、500サイクルを終えても導通不良は生じなかった。また、サイクル試験後の抵抗の上昇はサイクル試験前の抵抗に対して10%以下と良好であった。このように、再搭載後においても、QFPとガラスエポキシ基板とが確実に接合されており、しかも温度が変化しても安定して接合されていることが確認された。

【0046】

【比較例1】冷凍粉碎により平均粒径 $100 \mu\text{m}$ としたインジウム（高純度化学製）を含有率 55wt\% となるように添加混合するのに代えて、粒状銀フィラー（商品名：Ag-025、福田金属製）および鱗片状銀フィラー（商品名：Ag-540、福田金属製）を含有率 80wt\% となるように添加混合する以外は、実施例1と同様の材料および組成で導電性接着剤を調製した。なお、含有率 80wt\% となるように添加される銀フィラーの導電性接着剤における $\text{v o } 1\%$ と、含有率 55wt\% となるように添加されるインジウムフィラーの導電性接着剤における $\text{v o } 1\%$ とは同一である。すなわち、実施例1と比較例1とでは、導電性接着剤中に占める導電フィラーの $\text{v o } 1\%$ は同一であり、共に $30\text{v o } 1\%$ である。

【0047】本比較例の導電性接着剤について、実施例1と同様にして電気抵抗を測定したところ、本比較例の導電性接着剤は、 $7.0 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ という抵抗率を示した。この抵抗率は、実施例1および後出の実施例2～実施例10の導電性接着剤の抵抗率よりも高い。

【0048】

【実施例2】冷凍粉碎により平均粒径 $100 \mu\text{m}$ としたインジウム（高純度化学製）を含有率 55wt\% となるように添加混合するのに代えて、当該インジウムと鱗片状粉末からなる銀フィラー（商品名：Ag-540、福田金属製）とを体積比 $1:1$ で混合した導電性フィラーを、含有率 67.5wt\% となるように添加混合する以外は、実施例1と同様の材料および組成で導電性接着剤を調製した。含有率 67.5wt\% となるように添加される当該導電性フィラーの導電性接着剤における $\text{v o } 1\%$ は、含有率 55wt\% となるように添加されるインジウムフィラーの導電性接着剤における $\text{v o } 1\%$ と同一である。

【0049】本実施例の導電性接着剤について、実施例1と同様にして電気抵抗を測定したところ、本実施例の導電性接着剤は、 $2.0 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ という低い抵

抗率を示した。本実施例の導電性接着剤を用いて実施例1と同様にしてサンプルを作製し、接合安定性を調べたところ、温度サイクル試験において、500サイクルを終えても導通不良は生じなかった。また、サイクル試験後の抵抗の上昇はサイクル試験前の抵抗に対して10%以下と良好であった。このように、本実施例の導電性接着剤を使用して接合したQFPとガラスエポキシ基板とは、温度が変化しても安定して接合されていることが確認された。

【0050】本実施例の導電性接着剤について、実施例1と同様にしてリペア性を調べたところ、ガラスエポキシ基板からQFPを取り外した後、基板の劣化はなく、また電極剥離も見られなかった。基板に付着している接着剤残差の拭き取り作業は、5分以内に容易に行えた。温度サイクル試験では、再接合サンプルの全ての接続点において、500サイクルを終えても導通不良は生じなかった。また、サイクル試験後の抵抗の上昇はサイクル試験前の抵抗に対して10%以下と良好であった。このように、本実施例の導電性接着剤によると、再搭載後においても、QFPとガラスエポキシ基板とが確実に接合されており、しかも温度が変化しても安定して接合されていることが確認された。

【0051】

【実施例3】冷凍粉碎により平均粒径100μmとしたインジウム（高純度化学製）を含有率5wt%となるように添加混合するのに代えて、当該インジウムフィラーと粒状粉末からなる銀フィラー（商品名：Ag-025、福田金属製）とを体積比1:1で混合した導電性フィラーを、含有率67.5wt%となるように添加混合する以外は、実施例1と同様の材料および組成で導電性接着剤を調製した。含有率67.5wt%となるように添加される当該導電性フィラーの導電性接着剤におけるv/o1%は、含有率5wt%となるように添加されるインジウムフィラーの導電性接着剤におけるv/o1%と同一である。

【0052】本実施例の導電性接着剤について、実施例1と同様にして電気抵抗を測定したところ、本比較例の導電性接着剤は、 $2.2 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ という低い抵抗率を示した。本実施例の導電性接着剤を用いて実施例1と同様にしてサンプルを作製し、接合安定性を調べたところ、温度サイクル試験において、500サイクルを終えても導通不良は生じなかった。また、サイクル試験後の抵抗の上昇はサイクル試験前の抵抗に対して10%以下と良好であった。このように、本実施例の導電性接着剤を使用して接合したQFPとガラスエポキシ基板とは、温度が変化しても安定して接合されていることが確認された。

【0053】本実施例の導電性接着剤について、実施例1と同様にしてリペア性を調べたところ、ガラスエポキシ基板からQFPを取り外した後、基板の劣化はなく、

また電極剥離も見られなかった。基板に付着している接着剤残差の拭き取り作業は、5分以内に容易に行えた。温度サイクル試験では、再接合サンプルの全ての接続点において、500サイクルを終えても導通不良は生じなかった。また、サイクル試験後の抵抗の上昇はサイクル試験前の抵抗に対して10%以下と良好であった。このように、本実施例の導電性接着剤によると、再搭載後においても、QFPとガラスエポキシ基板とが確実に接合されており、しかも温度が変化しても安定して接合されていることが確認された。

【0054】

【実施例4～実施例6】硬化促進剤である变成イミダゾール化合物（商品名：PN23、味の素製）の添加量を、20重量部に代えて1.0重量部（実施例4）、50重量部（実施例5）、または60重量部（実施例6）とした以外は、実施例1と同様の材料および組成で導電性接着剤を調製した。

【0055】各実施例の導電性接着剤について、実施例1と同様にして電気抵抗を測定したところ、実施例1と同様の低い抵抗率を示した。実施例4および実施例5の導電性接着剤を用いて実施例1と同様にしてサンプルを作製し、接合安定性を調べたところ、温度サイクル試験において、500サイクルを終えても導通不良は生じなかった。また、サイクル試験後の抵抗の上昇はサイクル試験前の抵抗に対して10%以下と良好であった。実施例6の導電性接着剤は、サンプルの作製に際して、粘度が高過ぎて、基板に適切に塗布することが困難であった。

【0056】実施例4および実施例5の導電性接着剤について、実施例1と同様にしてリペア性を調べたところ、ガラスエポキシ基板からQFPを取り外した後、基板の劣化はなく、また電極剥離も見られなかった。基板に付着している接着剤残差の拭き取り作業は、5分以内に容易に行えた。温度サイクル試験では、再接合サンプルの全ての接続点において、500サイクルを終えても導通不良は生じなかった。また、サイクル試験後の抵抗の上昇はサイクル試験前の抵抗に対して10%以下と良好であった。

【0057】

【比較例2】硬化促進剤である变成イミダゾール化合物（商品名：PN23、味の素製）を添加しない以外は、実施例1と同様の材料および組成で導電性接着剤を調製した。本比較例の導電性接着剤を用いて、実施例1と同様の方法により、QFPのエポキシ基板への接合を試みたところ、導電性接着剤は硬化しなかった。リフロー工房において、リフロー炉通過時間を10分に代えて12分間とし、そのうち最高温度150°Cの保持時間を10秒間に代えて10分間とした以外は実施例1と同様の方法により接合を試みたところ、導電性接着剤は硬化し、QFPをガラスエポキシ基板に接合することができた。

実施例1、実施例4～実施例6、および比較例2の結果から、硬化促進剤の添加量は、熱硬化性樹脂100重量部に対して1.0～50重量部の範囲とするのが好ましいことがわかる。

【0058】

【実施例7～実施例10】シリコーン系カップリング剤（商品名：MAC-2101、日本ユニカー製）の添加量を、1.0重量部に代えて、0.05重量部（実施例7）、0.1重量部（実施例8）、20重量部（実施例9）、または25重量部（実施例10）とした以外は、実施例1と同様の材料および組成で導電性接着剤を調製した。

【0059】各実施例の導電性接着剤について、実施例1と同様にして電気抵抗を測定したところ、実施例1と同様の低い抵抗率を示した。実施例8および実施例9の導電性接着剤を用いて実施例1と同様にしてサンプルを作製し、接合安定性を調べたところ、温度サイクル試験において、500サイクルを終えても導通不良は生じなかった。また、サイクル試験後の抵抗の上昇はサイクル試験前の抵抗に対して10%以下と良好であった。一方、実施例7の接着剤では、200サイクルまで導通不良は生じなかった。また、実施例10の導電性接着剤は、サンプルの作製に際して、粘度が高過ぎて、基板に適切に塗布することが困難であった。

【0060】実施例8および実施例9の導電性接着剤について、実施例1と同様にしてリペア性を調べたところ、ガラスエポキシ基板からQFPを取り外した後、基板の劣化はなく、また電極剥離も見られなかった。基板に付着している接着剤残差の拭き取り作業は、5分以内に容易に行えた。温度サイクル試験では、再接合サンプルの全ての接続点において、500サイクルを終えても導通不良は生じなかった。また、サイクル試験後の抵抗の上昇はサイクル試験前の抵抗に対して10%以下と良好であった。これらの結果から、シリコーン系カップリング剤の添加量は、熱硬化性樹脂および熱可塑性樹脂120重量部に対して0.1～20重量部の範囲とするのが好ましいことがわかる。

【0061】以上のまとめとして、本発明の構成およびそのバリエーションについて、以下に付記として列挙する。

【0062】（付記1）熱硬化性樹脂と、硬化剤と、硬化促進剤と、熱可塑性樹脂と、カップリング剤と、イン

ジウムフィラーとを含むことを特徴とする、導電性接着剤。

（付記2）前記インジウムフィラーの粒径は500μm以下であり、当該インジウムフィラーの含有率は5～80wt%である、付記1に記載の導電性接着剤。

（付記3）更に、粒状または鱗片状の銀フィラーを含む、付記1または2に記載の導電性接着剤。

（付記4）前記銀フィラーの含有率は30～90wt%である、付記2または3に記載の導電性接着剤。

（付記5）前記カップリング剤は、シリコーン系カップリング剤である、付記1から4のいずれか1つに記載の導電性接着剤。

（付記6）前記シリコーン系カップリング剤は、アルコキシル基、エポキシ基、カルボキシル基、カルビノール基、アルキル基、およびアラルキル基からなる群より選択される複数の官能基を有する、付記5に記載の導電性接着剤。

（付記7）前記カップリング剤の添加量は、熱硬化性樹脂および熱可塑性樹脂120重量部に対して0.1～20重量部である、付記5または6に記載の導電性接着剤。

（付記8）前記硬化剤は、表面が熱可塑性樹脂により被覆された状態で添加されているイミダゾール系硬化剤である、付記1から7のいずれか1つに記載の導電性接着剤。

（付記9）前記硬化促進剤は、イミノ基のHをエポキシ基を有する原子団で置換した変性イミダゾール化合物である、付記1から8のいずれか1つに記載の導電性接着剤。

（付記10）前記熱可塑性樹脂は、ポリメチルメタクリレートである、付記1から9のいずれか1つに記載の導電性接着剤。

【0063】

【発明の効果】本発明の導電接着剤によると、表面実装部品一基板間にリペア可能に接合でき、且つ、接合強度低下を招来してしまう程の多量の導電粒子を添加することなく、低抵抗な接続を達成することができる。高い接合強度および低い抵抗率を共に達成できる導電性接着剤によると、例えばフィリップチップ接合などにおいて、半導体チップと配線基板との間の良好な接合信頼性を得ることが可能となる。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J040 CA071 DA021 DA101 DB031
DB051 DE021 DF001 EB031
EB111 EC021 EC061 EC071
EC161 ED001 ED031 EF001
EG001 EH031 GA14 HA066
HB22 HC03 HC04 HC05 HC23
HD16 HD25 HD30 HD41 JB10
KA03 KA16 KA17 KA32 LA09
NA19
5E319 AA03 AB03 AC02 BB12 CC61
CD04 CD29 CD57 GG20
5G301 DA01 DA03 DA42 DA51 DA55
DA57 DA59 DD03